

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-66605

(P2001-66605A)

(43)公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル(参考)
G 0 2 F 1/1337	5 2 0	G 0 2 F 1/1337	5 2 0 2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/038	5 0 2	G 0 3 F 7/038	5 0 2 2 H 0 9 0

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-242421

(22)出願日 平成11年8月30日(1999.8.30)

(71)出願人 000251060

林テレンプ株式会社

愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号

(72)発明者 酒井 丈也

愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号

林テレンプ株式会社内

(72)発明者 植月 正雄

愛知県名古屋市中区上前津1丁目4番5号

林テレンプ株式会社内

(72)発明者 川月 喜弘

兵庫県姫路市辻井8-15-6-203

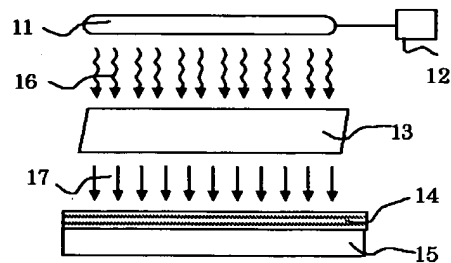
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶配向膜およびその製造方法、液晶表示装置

(57)【要約】

【目的】光反応性重合体への光照射により調製された液晶表示装置用の液晶配向膜および、その製造方法。

【構成】化学式7で表される光反応性重合体を基板上に塗布し製膜する。該膜中で、重合体の側鎖は無配向であるが、紫外線ランプ、電源および/または、自然光を偏光に変換する光学素子(例えばグランテーラープリズム)からなる装置を用い照射または、基板法線方向に対し斜め方向から照射すると、特定方向のみの感光性成分の光架橋反応が促進され、異方性の膜となる。該重合体膜に液晶分子が接触すると、相互作用によって液晶分子が配列し、液晶配向膜となり得る。該重合体では、比較的少ない照射エネルギー量で液晶配向機能の付与が可能なことから、配向処理時間を長くすることなく、液晶表示装置に有効な液晶配向膜を提供できる。

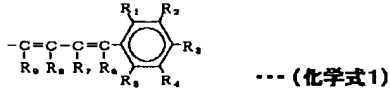


1

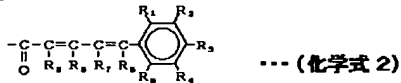
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で表される構造を有する重合体を基板上に塗布する工程および、塗布された重合体に光照射する操作を含む工程で、作製されることを特徴とする、液晶配向膜および、その製造方法。

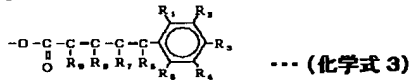
## 【化1】



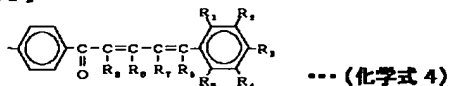
## 【化2】



## 【化3】



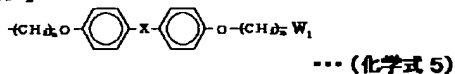
## 【化4】



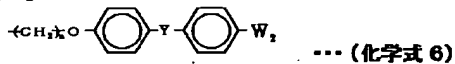
但し、 $-R_1 \sim -R_6 = -H$ 、ハロゲン基、またはメトキシ基などのアルキルオキシ基、更に $-R_5 \sim -R_6 = -H$ 、 $-CN$ 、フェニル基、フェノキシ基、メチル基などのアルキル基、またはメトキシ基などのアルキルオキシ基である。

【請求項2】 請求項1に記載の化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で表される構造 $W_1$ 、 $W_2$ を含む化学式5または化学式6で表される構造を側鎖に有し、主鎖が炭化水素、アクリレート、メタクリレート、シロキサンなどである化学式7の単独重合体または共重合体を基板上に塗布する工程および、塗布された重合体に光照射する操作を含む工程で、作製されることを特徴とする、液晶配向膜および、その製造方法。

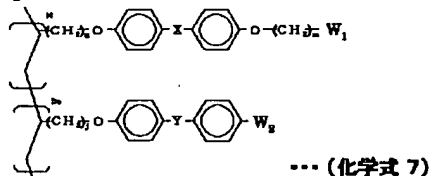
## 【化5】



## 【化6】



## 【化7】



但し、 $x : y = 100 \sim 0 : 0 \sim 100$ 、 $n = 1 \sim 1$

2

2、 $m = 1 \sim 12$ 、 $j = 1 \sim 12$ 、 $X$ 、 $Y = \text{none}$ 、 $-CO$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C=C-$  or  $-C_6H_4-$ 、 $W_1$ 、 $W_2 =$  化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で表される構造である。

【請求項3】 請求項2に記載の化学式7で表される単独重合体または共重合体を基板上に塗布する工程および、塗布された重合体に基板法線方向に対し斜め方向より光照射する操作を含む工程で、作製されることを特徴とする、液晶配向膜および、その製造方法。

10 【請求項4】 請求項2に記載の化学式7で表される単独重合体または共重合体を基板上に塗布する工程および、塗布された重合体に基板法線方向に対し斜め方向より直線偏光または部分偏光を照射する操作を含む工程で、作製されることを特徴とする、液晶配向膜および、その製造方法。

【請求項5】 請求項1または請求項2または請求項3または請求項4に記載の製造方法により製造された液晶配向膜により液晶を配向させた液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 20 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性の重合体の膜に、光を照射することによって、液晶パネルに封入した液晶の配向を促進する膜を提供し、液晶ディスプレイの製造方法の改良に役立つものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、液晶パネルに封入した液晶を配向させるには、図3に示すような、基板(31)に塗布したポリイミドなどの高分子化合物(32)の表面をナイロンやポリエステル繊維を植毛した布(34)を巻きつけたドラム(33)で擦るラビング処理などの方法により作製された液晶配向膜が利用されてきた。また、このようなラビング処理は、液晶パネルの製造工程において、微細な埃や静電気によるTFT素子の破壊の原因となることから、最近では、ビニルシンナメート系ポリマー、アゾ系ポリマー、カルコン系ポリマーなどの塗膜に、直線偏光を照射することによって液晶配向機能を付与する光配向技術も提案されてきている。

## 【0003】

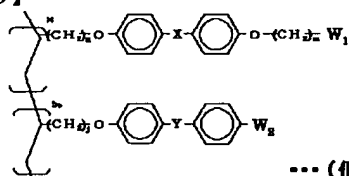
40 【発明が解決しようとする課題】 植毛した布で高分子化合物表面を物理的に擦るラビング処理は、上記のような微細な埃や静電気による放電の原因となり、液晶パネルの製造工程において問題となる他、基板内全面において液晶の配向方向は一定方向のみに限られており、基板内に液晶の配向方向が異なる領域を形成することができないことも問題である。これに対し、ビニルシンナメート系ポリマー、アゾ系ポリマー、カルコン系ポリマーなどの塗膜に、直線偏光を照射することによって液晶配向機能を付与する光配向技術は、非接触で液晶配向機能を付与できるため、微細な埃や静電気による放電がなく、マスク露光を用いることにより、基板内に液晶の配向方

向が異なる領域を形成することも可能である。しかしながら、これまで報告されている材料では、液晶配向機能を付与するのに大きな照射エネルギーが必要である。例えば、ポリビニルシンナメートでは、良好な配向膜とするには $20\sim30\text{ J/cm}^2$ のエネルギー量が必要であることが液晶学会討論会予稿集 3D15 (1998)で報告されている。また、アゾ系ポリマーでも、 $\sim1000\text{ mJ/cm}^2$ のエネルギー量が必要であることが液晶学会討論会予稿集 2B05 (1998)で示されている。このような材料を用いた場合、液晶パネルの製造工程において、大面積のマザーガラスを一括で照射すると、照射エネルギー密度が低くなり、配向処理時間が長くなってしまふ。これに対し、光源を大型化して照射エネルギー密度を高めることもできるが、光照射装置が大掛かりになり実用的でないなどの問題点があった。

【0004】

【課題を解決する手段】前記の問題に鑑み、本発明では、化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で表される構造を有する共に、少なくとも化学式5または化学式6で表される構造を側鎖に含み、主鎖が炭

【化8】



... (化学式 7)

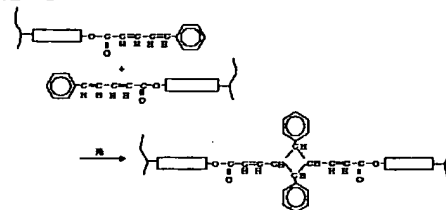
但し、 $x:y=100\sim0:0\sim100$ 、 $n=1\sim12$ 、 $m=1\sim12$ 、 $j=1\sim12$ 、 $X, Y=\text{none}, -\text{COO}-, -\text{O}-, -\text{N}=\text{N}-, -\text{C}=\text{C}-\text{or}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $W_1, W_2=\text{化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で表される構造である。}$

【0005】該重合体は側鎖に、液晶性高分子に多用されるメソゲン成分と、シンナミリデン（または、その誘導体）基を含有する化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で示される構造を有する感光性基を含み、該重合体の塗布膜に基板法線方向に対し斜め方向から非偏性の光（以下、「自然光」と称する）、もしくは、直線偏光または部分偏光を照射することにより、光架橋しプレチルト角を発現する液晶配向膜を形成し得る。この光架橋は、化学式3、 $-\text{R}_1\sim\text{R}_9=\text{H}$ で示されるシンナミリデンアセチル基では、反応式1で示すシクロブタン結合を形成する2量反応により架橋が進行すると考えられている。この解決手段により、ラビング処理における微細な埃や静電気による放電の発生、一定方向のみの配向が解決されるのみならず、ビニルシンナメート系ポリマー、アゾ系ポリマー、カルコン系ポリマ

一などの材料を用いた光配向技術における、配向処理時間が長くなる、大掛かりな光照射装置が必要となるなどの従来技術の問題点が解決される。

【0006】

【化9】



... (反応式 1)

反応式1中に記した長方形は、重合体の主鎖と感光基をつなぐ、メソゲン成分を含む分子鎖である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の詳細を説明する。化学式7で示される単体重合体または共重合体は、液晶性高分子のメソゲン成分として多用されているビフェニル、ターフェニル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼンなどの置換基と、シンナミリデン（または、その誘導体）基を含有する化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で示される構造を有する感光性基を結合した構造の側鎖を含む、炭化水素、アクリレート、メタクリレート、シロキサンなどの構造を主鎖とする重合体である。

【0008】同様な構造の感光性基を有する材料として、シンナミリデン酢酸クロリドをポリビニルアルコールと反応させて合成した感光性樹脂が、H.Tankaらによって、Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 10, 3279 (1972)に報告されている。この感光性樹脂は、フォトレジスト用材料として提案され、高い感光性を示すとされている。このような材料を、そのまま液晶配向膜材料に用いることも考えられるが、液晶表示に欠かせないプレチルト角を発現することができない。また、このようなシンナミリデン（または、その誘導体）基などの感光性基を液晶配向膜に用いたという事例は全くない。

【0009】本発明の重合体の溶液を基板上に塗布（スピンコートないしキャスト）して製膜した重合体塗布膜は、製膜時には無配向であり、化学式5または化学式6で示される側鎖部は特定方向を向いていない。しかし、該膜の基板法線方向に対し斜め方向から自然光、もしくは、直線偏光または部分偏光を照射する光を照射すると、照射した光の進行方向とその垂直方向、もしくは、照射した直線偏光または部分偏光の電界振動が大きい方向とその垂直方向で、化学式1または化学式2または化学式3または化学式4で示される構造を含有する感光性基の2量化率に差が生じ、結果として膜が異方性となる。この異方性の膜に、液晶分子が接触すると、膜との相互作用により液晶分子が配向するようになる。この2量化反

5

応を進めるには、化学式 1 または化学式 2 または化学式 3 または化学式 4 で表される感光性基の部分が発射される波長の光の照射を要する。この波長は、化学式 1 または化学式 2 または化学式 3 または化学式 4 で示された  $R_1 \sim R_9$  の種類によっても異なるが、一般に 200-500 nm であり、中でも 250-450 nm の有効性が高い場合が多い。

【0010】本発明の重合体は、比較的少ない照射エネルギー量で液晶配向機能を付与できることが実験により確認された。これは、該重合体が、同様な構造を持つ桂皮酸基の場合と比較して、より長波長域まで光吸収が延び、感光性が向上しているためと考えられる。図4に、化学式7において、 $W_1$ =化学式3、 $x:y=100:0$ 、 $n=6$ 、 $m=2$ 、 $X=\text{none}$ 、 $-R_1 \sim -R_8 = -H$ 、 $-R_9 = -CN$ の本発明の重合体と、同様な構造で $\alpha$ -シアノシンナミリデンアセチル基を桂皮酸基で置換えた比較用の重合体での分光吸収スペクトルを示す。後者の光吸収末端が330nm付近であるのに対し、本発明の重合体は、420nm付近まで光吸収末端が延びていることが分かる。

【0011】これら2つの重合体で、高圧水銀ランプを用いた場合の、液晶配向機能を付与するのに要する照射エネルギー量を図5に示す。これらの重合体は、照射エネルギー量の増加とともに、液晶分子のプレチルト角が90°から減少し0°に近づくが、同様な構造で $\alpha$ -シアノシンナミリデンアセチル基を桂皮酸基で置換えた比較用の重合体では、プレチルト角が5°以下になるのに、1500 mJ/cm<sup>2</sup>程度と推定されるのに対し、本発明の重合体では、250 mJ/cm<sup>2</sup>で達成できる。

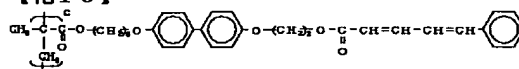
【0012】このように、本発明の重合体を用いた液晶配向膜およびその製造法では、基板法線方向に対し斜め方向より自然光、もしくは、直線偏光性または部分偏光性の光を照射することにより、アレチルト角を有する液晶配向機能の付与が可能であることから、物理的に基板表面を擦るなどの工程を必要としないため、静電気、埃などを発生することがない。更に、比較的少ない照射エネルギー量で液晶配向機能が発現することから、配向処理時間を長くすることなく、液晶表示装置に有効な液晶配向膜を提供できる。

【0013】本発明の重合体の合成方法を以下に示す。  
 (重合体1) 4, 4'-ビフェニルジオールと2-クロロエタノールを、アルカリ条件下で加熱することにより、4-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。この生成物に、アルカリ条件下で1, 6-ジブロモヘキサンを反応させ、4-(6-ブロモヘキシルオキシ)-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートを反応させ、4-ヒドロキシエトキシ-4'-(6'-ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートを合成した。この生成物をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤とし

6

てAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を添加して重合することにより側鎖末端に水酸基を有する重合体を得た。これとは別に、シンナミリデン酢酸と塩化チオニルを反応させ合成したシンナミリデン酢酸クロリドを、前記側鎖末端に水酸基を有する重合体とテトラヒドロフラン中で反応させることにより、化学式8に示される重合体1を得た。

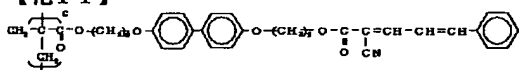
【化10】



… (化学式 8)

【0014】(重合体2)4, 4'-ビフェニルジオールと2-クロロエタノールを、アルカリ条件下で加熱することにより、4-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。この生成物に、アルカリ条件下で1, 6-ジブromoヘキサンを反応させ、4-(6-ブromoヘキシルオキシ)-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートと反応させ、4-ヒドロキシエトキシ-4'-(6'-ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートとを合成した。この生成物をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を添加して重合することにより側鎖末端に水酸基を有する重合体を得た。これとは別に、 $\alpha$ -シアノシンナミリデン酢酸と塩化チオールを反応させ合成した $\alpha$ -シアノシンナミリデン酢酸クロリドを、前記側鎖末端に水酸基を有する重合体とテトラヒドロフラン中で反応させることにより、化学式9に示される重合体2を得た。

【化1 1】



… (化学式9)

【0015】比較例として用いた、同様な構造でシンナミリデンアセチル基を桂皮酸基で置換えた重合体の合成方法を示す。

(重合体3) 4, 4'-ビフェニルジオールと2-クロロエタノールを、アルカリ条件下で加熱することにより、4-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。この生成物に、アルカリ条件下で1, 6-ジブromoヘキサンを反応させ、4-(6-ブromoヘキシルオキシ)-4'-ヒドロキシエトキシビフェニルを合成した。次いで、リチウムメタクリレートと反応させ、4-ヒドロキシエトキシ-4'-(6'-ビフェニルオキシヘキシル)メタクリレートとを合成した。最後に、塩基性の条件下において、塩化シナモイルを加え、単量体を得た。この単量体をテトラヒドロフラン中に溶解し、反応開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を添加して重合することにより化学式10に示される重合体3を得た。

【化12】

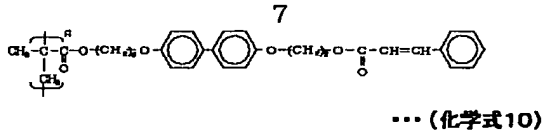
10

20

30

40

50



## 【0016】

【実施例】図1、図2には、本発明の重合体を用いた液晶配向膜の製造方法(装置)を示す。電源(12)、(22)によって励起された紫外線ランプ(11)、(21)で発生した非偏光(16)、(26)を、光学素子(13)(例えばグランテーラープリズム)を介して、偏光紫外線(17)に変換し、基板(15)上に塗布された樹脂膜(14)に照射するか(基板法線方向から照射すると限定するものではない)、光学素子を介することなく、基板(25)上に塗布された樹脂膜(24)に照射する。

【0017】(実施例1) 重合体1をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピンコートした。この基板を水平面に対して30度傾くように配置し、グランテーラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線2.5mW/cm<sup>2</sup>を、水平面に対し垂直方向から室温で180秒間照射した。このような基板を2枚作製して液晶E7〔メルクジャパン(株)製〕を充填することにより、厚さ4.5μmのTN型液晶セルを組み立てた。この液晶セルを直交ニコル、で観察したところ、液晶分子の配向が確認され、プレチルト角は、7.5°であった。このTN型液晶セルの駆動電圧は2Vであった。

【0018】(実施例2) 重合体2をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピンコートした。この基板を水平面に対して30度傾くように配置し、グランテーラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線2.5mW/cm<sup>2</sup>を、水平面に対し垂直方向から室温で100秒間照射した。このような基板を2枚作製して液晶E7〔メルクジャパン(株)製〕を充填することにより、厚さ4.5μmのTN型液晶セルを組み立てた。この液晶セルを直交ニコル、で観察したところ、液晶分子の配向が確認され、プレチルト角は、5.0°であった。このTN型液晶セルの駆動電圧は2Vであった。

【0019】(比較例1) 重合体3をクロロホルムに溶解し、ITO(インジウム錫酸化物)で覆った基板上に約100nmの厚さでスピンコートした。この基板を水平面に対して30度傾くように配置し、グランテーラー

8

プリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線2.5mW/cm<sup>2</sup>を、水平面に対し垂直方向から室温で100秒間照射した。このような基板を2枚作製して液晶E7〔メルクジャパン(株)製〕を充填することにより、厚さ4.5μmのTN型液晶セルの組み立てを試みたが、この液晶セルでは、液晶分子はホメオトロピック配向に近く(プレチルト角:80°)、TN型液晶セルを作製することはできなかった。一方、基板を水平面に対して30度傾くように配置し、グランテーラープリズムを用いて直線偏光に変換した紫外線2.5mW/cm<sup>2</sup>を、水平面に対し垂直方向から室温で500秒間照射した基板を用いた場合、プレチルト角は8.0°であり、TN型液晶セルを作製することができた。

## 【0020】

【発明の効果】以上に記述したように、本発明の重合体を用いた液晶配向膜およびその製造法によれば、基板法線方向に対して斜め方向から自然光、もしくは、直線偏光性または部分偏光性の光を照射することにより、プレチルト角を有する液晶配向機能の付与が可能であることから、物理的に基板表面を擦るなどの工程が不要で、静電気、埃などを発生することがないため、液晶ディスプレイの組立工程で生じる欠陥が著しく低減される。また、比較的少ない照射エネルギー量で液晶配向機能が発現することから、配向処理時間を長くすることなく、液晶表示装置に有効な液晶配向膜を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の重合体を用いた液晶配向膜の製造方法を示す概念図(偏光照射時)

【図2】本発明の重合体を用いた液晶配向膜の製造方法を示す概念図(自然光照射時)

【図3】従来の液晶配向膜の製造方法を示す例図

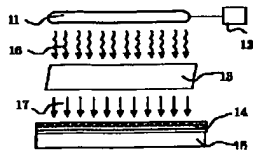
【図4】本発明の重合体と比較用の重合体の分光吸収スペクトル

【図5】本発明の重合体と比較用の重合体の光照射エネルギー量によるプレチルト角の変化

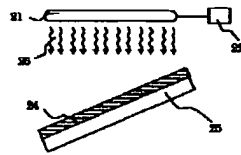
## 【符号の説明】

- 11、21・・・紫外線ランプ
- 12、22・・・電源
- 13・・・光学素子(グランテーラープリズム)
- 14、24・・・樹脂膜(重合体)
- 15、25・・・基板
- 16、26・・・非偏光
- 17・・・偏光紫外線

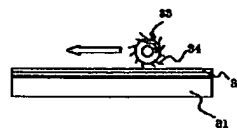
【図1】



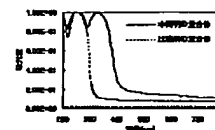
【図2】



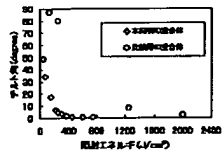
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB14 AB20 AC01 AD01  
 BC04 BC05 FA03  
 2H090 HB13Y HC05 JB02 KA05  
 LA16 MA11 MB14